

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-241826

⑬ Int. Cl.

C 01 G 45/00  
H 01 B 3/00  
H 01 G 7/04

識別記号

庁内整理番号

7202-4G  
B-8623-5E  
8222-5E

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 チタン酸ジルコン酸鉛-ニオブ酸マンガ酸鉛系微粉末の製法

⑯ 特 願 昭61-86260

⑰ 出 願 昭61(1986)4月14日

⑱ 発 明 者 深 谷 博 市川市中国分1-15-22  
⑱ 発 明 者 西 井 重 一 市川市中国分3-18-35  
⑱ 発 明 者 市 村 博 司 市川市中国分3-18-35  
⑱ 発 明 者 白 崎 信 一 茨城県新治郡桜村竹園3-610-201  
⑲ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号  
⑲ 出 願 人 科学技術庁無機材質研 究所長  
⑳ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

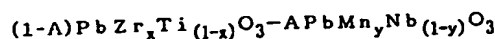
明 細 書

1. 発明の名称

チタン酸ジルコン酸鉛-ニオブ酸マンガ酸鉛  
系微粉末の製法

2. 特許請求の範囲

一般式:



(ただし、式中、A、xおよびyはそれぞれ、  
 $0.01 \leq A \leq 0.3$ 、 $0.54 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.55$   
である。)で表わされる組成を有するチタン酸ジ  
ルコン酸鉛-ニオブ酸マンガ酸鉛系微粉末の製  
法であって、

鉛、ジルコニウム、チタン、マンガンおよびニ  
オブから選ばれる1~4種の元素を含む溶液から、  
前記1~4種の元素を含む沈殿物を生成させ、

次に、得られた沈殿物を分散させた状態で、前  
記5種の元素のうち残る4~1種の少なくとも1  
種の元素を含む溶液から該4~1種の少なくとも  
1種の元素を含む沈殿物を生成させる操作を必要  
回数行なって前記5種の元素をすべて沈殿させ、

次に、得られた前記5種の元素を含む沈殿物を  
仮焼することからなるチタン酸ジルコン酸鉛-ニ  
オブ酸マンガ酸鉛系微粉末の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、<sup>主に</sup>赤外線センサー用焦電材料とし  
て用いられる、チタン酸ジルコン酸鉛-ニオブ酸  
マンガ酸鉛(以下、「PZT-PMnN」という)系焼結  
体の製造に好適であるPZT-PMnN系微粉末の製法に  
関する。

(従来技術)

冷却装置を必要としない熱型赤外線センサーの  
うちで、焦電体磁器を用いたものが最も性能が良  
く、使用も簡単であるため注目されているが、そ  
の中でもPZT-PMnN系の焦電体磁器は、チタン酸ジ  
ルコン酸鉛(以下、「PZT」という)のみからなる  
系のものと比べて、電圧感度(Rv)において優れて  
いる。

このような焦電体磁器を製造する方法として、  
従来、各成分元素の酸化物の粉末を所要組成に混

合し仮焼した後、粉砕、成形し、成形物を常圧で焼結する方法が知られている。しかし、この方法で焼結に供される粉末は、平均粒径が数 $\mu\text{m}$ 以上と大きいので焼結性が低く、その結果、常圧焼結で得られる焼結体は焼結密度が低く焦電体磁器として要求される焦電特性は不十分なものとなる。焼結性を向上させるために粉末にリチウムなどの焼結助剤を添加して常圧焼結したり、あるいはホットプレスにより焼結するという対策がとられるが、焼結助剤は不純物となって得られる磁器の焦電特性を低下させるという弊害があり、またホットプレスには高価で大規模な装置を必要とするという問題がある。

そこで、焼結助剤を用いず、しかも通常の常圧焼結法により緻密で優れた焦電特性を有する焦電体磁器を得ることができる易焼結性PZT-PHnN系微粉末が望まれている。近年、そのような微粉末の製法として、各成分元素の化合物を所要組成で溶解した溶液から全成分元素を同時に沈殿(共沈)させ、得られた沈殿物を仮焼する方法(共沈法)が提

案されている。

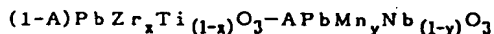
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記の共沈法の場合、一つの沈殿形成液に対する各元素の沈殿形成能(例えば、一定pHにおける各元素の沈殿物の溶解度積)が異なるため必ずしも仕込み組成と同一組成の沈殿微粒子が得られるとは限らず、また、沈殿の形成時に凝集して2次粒子を形成し易く、その結果焼結性は向上するがなお不十分であるという問題がある。さらに、チタンの原料化合物としては安価な四塩化チタンの使用が望まれるが、四塩化チタンが溶解してできる塩素イオンは鉛と反応して白色沈殿を形成するため鉛化合物と同時に使用することができず、そのかわりに高価な硝酸チタンを使用しなければならないという問題もある。

そこで本発明の目的は、焼結助剤を用いず、常圧焼結法により緻密で優れた焦電特性を有する磁器を製造し得る易焼結性PZT-PHnN系微粉末の製法であって、しかも目的組成の微粉末を容易に製造し得る方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記従来技術の問題点を解決するものとして、  
一般式：



〔ただし、式中、A、xおよびyはそれぞれ、 $0.01 \leq A \leq 0.3$ 、 $0.54 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.55$ である。〕で表わされる組成を有するチタン酸ジルコニウム酸鉛-ニオブ酸マンガン酸鉛系微粉末の製法であって、

鉛、ジルコニウム、チタン、マンガンおよびニオブから選ばれる1~4種の元素を含む溶液から、前記1~4種の元素を含む沈殿物を生成させ、

次に、得られた沈殿物を分散させた状態で、前記5種の元素のうち残る4~1種の少なくとも1種の元素を含む溶液から該4~1種の少なくとも1種の元素を含む沈殿物を生成させる操作を必要回数行なって前記5種の元素をすべて沈殿させ、次に、得られた前記5種の元素を含む沈殿物を仮焼することからなるチタン酸ジルコニウム酸鉛-ニオブ

酸マンガン酸鉛系微粉末の製法を提供するものである。

前記一般式において、A、x、およびyはそれぞれ、 $0.01 \leq A \leq 0.3$ 、 $0.54 \leq x \leq 0.95$ および $0.25 \leq y \leq 0.55$ の範囲となるように微粉末を製造する必要がある。A、xおよびyのいずれか一つでも上記の範囲外であると、微粉末を焼結させることで得られる磁器の電圧感度は不十分となる。また、マンガン酸ニオブ酸鉛の割合を過度に大きくすると得られる磁器の焦電係数は大きくなるが、その比誘電率も増加する結果、電圧感度はあまり向上しない。

本発明の製法は、沈殿を形成する際に鉛、ジルコニウム、チタン、マンガンおよびニオブの5種の元素を同時に沈殿(共沈)させず、沈殿形成を2段階以上に分けて行う方法(以下、「多段階式法」という)を用いる。この方法は、沈殿させる元素の順序、一つの段階で共沈させる元素の組み合わせ、沈殿形成の段階数などを必要に応じて選択することにより多くの変法が考えられるが、そ

のいくつかを具体的に挙げるとこれら5種の元素のうち、第1段目で1種の元素を沈殿させ第2段目で残る4種の元素を共沈させる方法、その逆に、第1段目で4種の元素を共沈させ、第2段目で残る4種のうち1種を沈殿させ、第3段目で残る3種を共沈させる方法、5種の元素ごとに5段階に分けて順次沈殿形成を行なわせる方法などがある。さらには、1元素を複数の段階に分けて沈殿形成をさせることで、6段階以上の沈殿形成を行う方法も挙げられる。通常は、2～5段に分けて行うのが一般的である。

本発明の製法に原料として用いることができる、Pb, Zr, Mn, NbおよびTiの化合物としては、例えば、これら元素のオキシ塩化物、炭酸塩、オキシ硝酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等の有機酸もしくは無機酸の塩類、水酸化物、塩化物、酸化物などが挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。

これらの化合物を含む溶液を調製する溶媒としては、通常、水、アルコール、これらの混合液が

用いられるが、これらに限定されるものではない。これら溶媒に可溶でない場合は鉱酸を添加して可溶化してもよい。

本発明は多段階式法を採用するため、従来の共沈法では相性が悪いため用いることができなかった化合物でも組合わせて使用することができる。例えば、前述の四塩化チタンでも、TiとPbの沈殿を別段階で行なうようにすれば使用することができる。

沈殿の形成は、原料化合物を含む水溶液を過剰量の沈殿形成液に混合することにより行なうのがよい。用いられる沈殿形成液としては、例えばアンモニア、炭酸アンモニウム、苛性アルカリ、炭酸ナトリウム、シュウ酸、シュウ酸アンモニウム及びオキシンやアミンなどの有機試薬などの溶液が挙げられる。これらから選定すればよい。

ある段階の沈殿形成と次の段階の沈殿形成に用いる沈殿形成液が同じ場合には、前の段階の沈殿形成で得られた沈殿物を含む溶液にそのまま次の段階で沈殿させようとする元素を含む溶液を混合

すればよく、この場合沈殿形成液は既に過剰量添加済みであるから場合によっては改めて添加する必要はない。また、次の段階の沈殿形成液が前の段階の沈殿形成液と異なり、しかも前の段階で用いた沈殿形成液が次の段階では存在しない方が望ましい場合などには、前の段階の沈殿形成後、沈殿物を洗浄した後、溶媒または次の段階で沈殿させる元素を含む水溶液に分散させた状態で次の段階の沈殿形成を実施すればよい。

沈殿物を溶媒または溶液中に分散させる方法は特に限定されず、例えば、通常の攪拌機による攪拌、超音波を作用させる方法などが挙げられる。

得られた沈殿は、洗浄、乾燥後に次の仮焼に供されるが、洗浄はエタノール等のアルコール類を用いることが望ましく、これにより乾燥、仮焼における凝集を一層抑制することができる。

得られた沈殿物の仮焼は、空気中もしくは酸素中において550～750℃、好ましくは600～700℃において行なう。仮焼時間は、大体1～2時間である。

この仮焼によりPMnNがPZTに固溶した均一なPZT-PMnNの微粉末が得られ、それらは2次粒子の生成が少なく、平均粒径は通常1μm未満と微細なものであるため極めて易焼結性である。仮焼の温度が550℃未満では固相反応が完了しないためPbTiO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>、MnOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の相が共存した状態となる。また仮焼の温度が750℃を超えると粒成長が顕著になり易焼結性の微粉末を得ることができない。

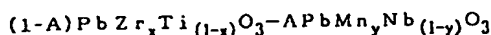
こうして得られた本発明のPMnN-PZT系微粉末を用いて焼結体を製造するには、該微粉末を好ましくは粉砕後、成形し、成形物を1000～1200℃で焼結すればよく、焼結の雰囲気としては、空気、酸素あるいはこれらに酸化鉛蒸気を含めた雰囲気などが挙げられるが、酸化鉛蒸気を含む酸素中が好ましい。焼結法は常圧焼結および加圧焼結のいずれでもよいが、常圧焼結で十分である。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

一般式：



において、 $A=0.033$ 、 $x=0.661$ および $y=0.342$ で表わされる組成を有する磁器を製造するために所定量のオキシ硝酸ジルコニウム( $ZrO(NO_3)_2$ )、塩化チタン( $TiCl_4$ )、塩化マンガン( $MnCl_2$ )および塩化ニオブ( $NbCl_5$ )を溶解させた水溶液をそれぞれ調製した。これらの水溶液を5N(規定)アンモニア水中に、攪拌しながら、同時に滴下し、ジルコニウム、チタン、マンガンおよびニオブの各元素の沈殿物を形成させて、この沈殿物を30分間攪拌して十分に沈殿物を形成させたのち、さらにその溶液を攪拌しながら所定量の硝酸鉛( $Pb(NO_3)_2$ )を含む水溶液を滴下して30分間さらに攪拌し、ジルコニウム、チタン、マンガン、ニオブおよび鉛の共沈殿物を得た。この共沈殿物を約1時間放置したのち、濾過し、水そしてイソプロピルアルコールで洗浄した後、真空乾燥し、得られた微粉末を600℃で1時間仮焼した。

こうして得られた本発明の製法による微粉末に

ついて、それを焼結してできる焼結体の性能を測定するため次の様な操作を施した。

前記の微粉末をボールミルで粉砕後、2t/cm<sup>2</sup>で成形し、この成形物をPbO蒸気で飽和した酸素中、1200℃、常圧で12時間焼結した。

得られた焼結体の焼結密度の測定を行った後、焼結体を1mm厚に研削し、Agペーストを焼き付けた後、100℃のシリコンオイル中で、1時間、50kV/cmの電場において分極処理した。分極処理後の試料の焦電係数、比抵抗を測定し、また、焼結体を2.7×4×0.1mmのチップに加工し電極を蒸着させた後、その素子の1Hzにおける電圧感度を測定した。それらの結果を表1に示す。

#### 実施例2～7

前記実施例1で示した一般式におけるA、xおよびyが表1に示した値となる組成の磁器が得られるように各原料化合物の溶液を調製した以外は、実施例1と同様な操作を施して微粉末を得、さらに焼結して焼結体を得、その焼結密度および焦電係数等の測定を行った。各実施例におけるそれら

の測定結果を表1に示す。

#### 比較例

前記一般式において、 $A=0.1$ 、 $x=0.650$ および $y=0.333$ で表わされる組成を有する磁器を製造するために、所定量のPbO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnOおよびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の各酸化物粉末をボールミルで混合し、800℃で仮焼した。こうして得られた粉末から製造される焼結体の性能を測定するために、その粉末を成形し、成形物を1200℃で常圧で焼結し、得られた磁器について実施例1と同様にして焼結密度および焦電係数等を測定した。それらの測定結果を表1に示す。

	A	x	y	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比抵抗 (Ωcm)	焦電係数 ×10 <sup>-8</sup> (C/cm <sup>2</sup> ·K)	電圧感度 ×10 <sup>2</sup> (V/W)
実施例1	0.033	0.661	0.342	7.8	1.3×10 <sup>11</sup>	3.54	0.71
" 2	0.069	0.664	0.415	7.5	2.2×10 <sup>10</sup>	2.98	0.78
" 3	0.070	0.720	0.355	7.7	1.6×10 <sup>10</sup>	4.99	0.95
" 4	0.086	0.719	0.329	7.6	2.1×10 <sup>10</sup>	4.74	0.85
" 5	0.083	0.726	0.320	7.6	1.5×10 <sup>10</sup>	2.88	0.75
" 6	0.21	0.665	0.338	7.6	2×10 <sup>10</sup>	2.92	0.68
" 7	0.30	0.673	0.329	7.5	2×10 <sup>11</sup>	2.8	0.61
比較例	0.10	0.650	0.333	6.3	3×10 <sup>10</sup>	2.1	0.36

〔発明の効果〕

本発明の製法により得られるPZT-PMnN系微粉末は通常平均粒径がサブミクロンオーダーで2次粒子の生成も少ないため、易焼結性が優れている。比較的低温における常圧焼結により緻密なPZT-PMnN系磁器を製造することができ、得られた磁器は焦電特性の優れたものであり、圧電体としても有用である。また、本発明の製法は、目的組成を有するPZT-PMnN系微粉末を容易に製造することができる。

代理人 弁護士 岩見谷 周 志